

PRODUCTION OF PERMANENT MAGNET MATERIAL

Publication number: JP61270308

Publication date: 1986-11-29

Inventor: HAMADA SHIGEKI; HAYAKAWA TETSU HARU

Applicant: SUMITOMO SPEC METALS

Classification:

- International: C22C38/00; B22F3/24; C23C14/16; H01F1/08;
H01F41/02; C22C38/00; B22F3/24; C23C14/16;
H01F1/032; H01F41/02; (IPC1-7): B22F3/24;
C22C38/00; C23C14/16; H01F1/08

- european:

Application number: JP19850110793 19850523

Priority number(s): JP19850110793 19850523

Report a data error here

Abstract of JP61270308

PURPOSE: To lessen the deterioration of magnetic characteristics as a result of cutting by injecting hard powder under pressure to the surface of a sintered magnet body consisting essentially of a specific rare earth, B and Fe to remove the surface layer and depositing a thin Al film on such surface.

CONSTITUTION: The sintered permanent magnet body which consists essentially of 10-30atom% R, 2-28% B and 65-80% Fe and of which the main phase consists of a tetragonal crystal phase is molded. R is ≥ 1 kinds among Nd, Pr, Dy, Ho and Tb and ≥ 1 kinds among La, Ce, Sm, Gd, Er, Eu, Tm, Yb, La and Y. ≥ 1 kinds of the hard powders such as Al_2O_3 powder having 20-35 μm average grain size and ≥ 5 Mohs hardness are injected together with a pressurized gas such as gaseous N_2 under 1.0-6.0 kg/cm^2 pressure for 0.5-60min onto the surface of such magnet body to remove the surface layer of the magnet body. The thin Al film layer is then deposited by an ion plating method, etc. on such surface. The deterioration of the magnetic characteristics by cutting are lessened and the excellent corrosion resistance is provided to the magnet body by the above-mentioned method.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-270308

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)11月29日

B 22 F 3/24

1 0 2

7511-4K

7511-4K

C 22 C 38/00

7619-4K

C 23 C 14/16

7537-4K

H 01 F 1/08

7354-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 永久磁石材料の製造方法

⑮ 特 願 昭60-110793

⑯ 出 願 昭60(1985)5月23日

⑰ 発 明 者 浜 田 隆 樹 大阪府三島郡島本町江川2-15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑱ 発 明 者 早 川 徹 治 大阪府三島郡島本町江川2-15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑲ 出 願 人 住友特殊金属株式会社 大阪市東区北浜5丁目22番地

⑳ 代 理 人 弁理士 押田 良久

明 細 書

1. 発明の名称

永久磁石材料の製造方法

2. 特許請求の範囲

1 R (RはNd, Pr, Dy, Ho, Tbのうち少なくとも1種あるいはさらに、La, Ce, Sm, Gd, Er, Eu, Tm, Yb, Lu, Yのうち少なくとも1種からなる) 10%~30原子%、

B 2原子%~28原子%、

Fe 65原子%~80原子%を主成分とし、主相が正方晶相からなる焼結永久磁石体の表面に、平均粒径 $20\mu\text{m}$ ~ $350\mu\text{m}$ 、モース硬度5以上の粉末の少なくとも1種からなる硬質粉末を、

圧力 $1.0\text{kg}/\text{cm}^2$ ~ $6.0\text{kg}/\text{cm}^2$ の加圧気体とともに、

0.5分~60分間噴射し、上記磁石体の表面層を除去したのち、

上記磁石体表面にAl薄膜層を被着したことを特徴する永久磁石材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

利用産業分野

この発明は、Fe-B-R系永久磁石材料の製造方法に係り、焼結永久磁石表面の少なくとも1主面に残存する黒皮、あるいは磁石表面の研削加工等に伴う磁石特性の劣化を防止し、さらに磁石材料の耐食性を改善したFe-B-R系永久磁石材料の製造方法に関する。

背景技術

現在の代表的な永久磁石材料は、アルニコ、ハードフェライトおよび希土類コバルト磁石である。この希土類コバルト磁石は、磁気特性が格段にすぐれているため、多種用途に利用されているが、主成分のSm, Coは共に資源的に不足し、かつ高価であり、今後長期間にわたって、安定して多量に供給されることは困難である。

そのため、磁気特性がすぐれ、かつ安価で、さらに資源的に豊富で今後の安定供給が可能な組成元素からなる永久磁石材料が切望されてきた。

本出願人は先に、高価なSmやCoを含有しない新しい高性能永久磁石としてFe-B-R系(RはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種)永久磁

石を提案した(特開昭59-46008号、特開昭59-64733号、特開昭59-89401号、特開昭59-132104号)。この永久磁石は、RとしてNdやPrを中心とする資源的に豊富な軽希土類を用い、B、Feを主成分として25MG0以上、最高では45MG0以上にも達する極めて高いエネルギー積を示す、すぐれた永久磁石である。

最近、磁気回路の高性能化、小形化に伴ない、Fe-B-R系永久磁石材料が益々注目されてきた。かかる用途の永久磁石材料を製造するには、成形焼結した焼結磁石体表面の凹凸や歪みを除去するため、あるいは表面酸化層を除去するため、さらには磁気回路に組込むために、磁石体の全面あるいは所要表面を切削加工する必要がある、加工には外周刃切断機、内周刃切断機、表面研削機、センタースグラインダー、ラッピングマシン等が使用される。

しかしながら、上記装置にてFe-B-R系永久磁石材料を研削加工すると、Fe-B-R系永久磁石材料は、主成分として、空气中で極めて酸化し

やすく、直ちに安定な酸化物を生成する希土類元素及び鉄を含有するため、発熱したり大気と加工面との接触により酸化層が生成し、磁気特性の劣化を招来する問題があった。

また、Fe-B-R系磁気異方性焼結体からなる永久磁石を、磁気回路に組込んだ場合に、磁石表面に生成する酸化物により、磁気回路の出力低下及び磁気回路間のばらつきを惹起し、また、表面酸化物の脱落による周辺機器への汚染の問題があった。

そこで、出願人は先に、上記のFe-B-R系永久磁石の耐食性の改善のため、磁石体表面に無電解めっき法あるいは電解めっき法により耐食性金属めっき層を被覆した永久磁石(特願昭58-162350号)及び磁石体表面にスプレー法あるいは浸漬法によって耐食性樹脂層を被覆した永久磁石を提案(特願昭58-171907号)した。

しかし、前者のめっき法では永久磁石体が焼結体であり有孔性のため、この孔内にめっき前処理で酸性溶液またはアルカリ性溶液が残留し、経年

変化とともに発錆する恐れがあり、また磁石体の耐薬品性が劣るため、めっき時に磁石表面が腐食されて密着性・防食性が劣る問題があった。

また後者のスプレー法による樹脂の塗装には方向性があるため、被処理物表面全体に均一な樹脂被膜を施すのに多大の工程、手間を要し、特に形状が複雑な異形磁石体に均一厚みの被膜を施すことは困難であり、また浸漬法では樹脂被膜厚みが不均一になり、製品寸法精度が悪い問題があった。

発明の目的

この発明は、希土類・ボロン・鉄を主成分とする新規な永久磁石材料において、焼結磁石体の切削加工に伴う磁気特性の劣化を改善し、さらに、腐蝕性薬品等を使用あるいは接触させることなく、密着性、防蝕性にすぐれた耐食性薄膜層を被着させた永久磁石材料の製造方法を目的としている。

発明の構成と効果

この発明は、
R(RはNd, Pr, Dy, Ho, Tbのうち少なくとも1種あるいはさらに、La, Ce, Sm, Gd, Er, Eu, Tm,

Yb, Lu, Yのうち少なくとも1種からなる)10%~30原子%、

B 2原子%~28原子%、

Fe 65原子%~80原子%を主成分とし、主相が正方晶相からなる焼結永久磁石体の表面に、平均粒径 $20\mu\text{m}$ ~ $350\mu\text{m}$ 、モース硬度5以上の粉末の少なくとも1種からなる硬質粉末を、

圧力 $1.0\text{kg}/\text{cm}^2$ ~ $6.0\text{kg}/\text{cm}^2$ の加圧気体とともに、

0.5分~60分間噴射し、上記磁石体の表面層を除去したのち、

上記磁石体表面にAl薄膜層を被着したことを特徴する永久磁石材料の製造方法である。

詳述すれば、この発明は、焼結磁石体表面に、所要性状からなる硬質粉末を、加圧気体とともに、噴射し、焼結磁石体の黒皮、酸化層や加工歪層等の表面層を除去したのち、清浄化された磁石体表面にAl薄膜層を被着し、酸化や切削加工にともなう磁石特性の劣化を改善し、さらに、材料と表面薄膜層との密着性の改善ならびに材料の耐食性の改善を図ったものである。

また、この発明の永久磁石材料は平均結晶粒径が $1 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲にある正方晶系の結晶構造を有する化合物を主相とし、体積比で $1\% \sim 50\%$ の非磁性相（酸化物相を除く）を含むことを特徴とする。

この発明の製造方法は、RとしてNdやPrを中心とする資源的に豊富な軽希土類を用い、B、Feを主成分として25HGO以上、最高では45HGO以上に達する極めて高いエネルギー積並びに、高残留磁束密度、高保磁力を示す、すぐれた永久磁石であり、かつ研削加工及び酸化層による磁気特性の劣化を防止し、かつ防蝕性にすぐれたAl薄膜を表面に安定被着したFe-B-R系永久磁石材料を、安価に得ることができる。

この発明において、モース硬度5以上の硬質粉末としては、 Al_2O_3 系、炭化けい素系、 ZrO_2 系、炭化硼系系、ガーネット系等の粉末があり、硬度の高い Al_2O_3 系粉末が好ましい。

硬質粉末のモース硬度が、5未満では、研削力が小さすぎて、研削処理時間に長時間を要して好

ましくない。

また、硬質粉末の平均粒度を $20 \mu\text{m} \sim 350 \mu\text{m}$ とするのは、 $20 \mu\text{m}$ 未満では、研削力が小さすぎて研削に長時間を要し、また、 $350 \mu\text{m}$ を越えると、焼結磁石体表面の面粗度が粗くなりすぎ、研削量が不均一となり、好ましくないためである。

硬質粉末の噴射条件として、圧力 1.0 kg/cm^2 未満では、研削処理に長時間を要し、また、圧力 6.0 kg/cm^2 を越えると磁石体表面の研削量が不均一となり、面粗度の劣化が懸念される。

さらに、噴射時間が 0.5 分未満では、研削量が小さくかつ不均一であり、また、 60 分を越えると磁石体表面の研削量が多くなり、面粗度が悪化して好ましくない。

また、硬質粉末の噴射用加圧流体としては、空気あるいはAr、 N_2 ガス等の不活性ガスが利用できるが、磁石体の酸化防止のためには、不活性ガスが好ましく、また、空気を用いる場合は、除湿を行なった空気が望ましい。

この発明において、焼結磁石体の酸化表面相を

除去した清浄表面に、Al層を被着させるには、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の薄膜形成方法が適宜選定利用できる。また、薄膜層の厚みは、薄膜層の剥離あるいは機械的強度の低下並びに防蝕性の確保等を考慮して、 $30 \mu\text{m}$ 以下の厚みが好ましく、最も好ましくは $5 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲厚みである。

永久磁石材料の成分限定理由

この発明の永久磁石材料に用いる希土類元素Rは、組成の10原子%～30原子%を占めるが、Nd、Pr、Dy、Ho、Tbのうち少なくとも1種、あるいはさらに、La、Ce、Sm、Gd、Er、Eu、Tm、Yb、Lu、Yのうち少なくとも1種を含むものが好ましい。

また、通常Rのうち1種をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物（ミッシュメタル、ジウム等）を入手上の便宜等の理由により用いることができる。

なお、このRは純希土類元素でなくてもよく、工業上入手可能な範囲で製造上不可避な不純物を含有するものでも差支えない。

Rは、新規な上記系永久磁石材料における、必須元素であって、10原子%未満では、結晶構造が α -鉄と同一構造の立方晶組織となるため、高磁気特性、特に高保磁力が得られず、30原子%を越えると、Rリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度(B_r)が低下して、すぐれた特性の永久磁石が得られない。よって、希土類元素は、10原子%～30原子%の範囲とする。

Bは、この発明による永久磁石材料における、必須元素であって、2原子%未満では、菱面体構造が主相となり、高い保磁力(iHc)は得られず、28原子%を越えると、Bリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度(B_r)が低下するため、すぐれた永久磁石が得られない。よって、Bは、2原子%～28原子%の範囲とする。

Feは、新規な上記系永久磁石において、必須元素であり、65原子%未満では残留磁束密度(B_r)が低下し、80原子%を越えると、高い保磁力が得られないので、Feは65原子%～80原子%の含有とする。

また、この発明による永久磁石材料において、 Fe の一部を Co で置換することは、得られる磁石の磁気特性を損うことなく、温度特性を改善することができるが、 Co 置換量が Fe の20%を越えると、逆に磁気特性が劣化するため、好ましくない。 Co の置換量が Fe と Co の合計量で5原子%～15原子%の場合は、 (Br) は置換しない場合に比較して増加するため、高磁束密度を得るために好ましい。

また、この発明による永久磁石材料は、 R 、 B 、 Fe の他、工業的生産上不可避の不純物の存在を許容できるが、 B の一部を4.0原子%以下の C 、

3.5原子%以下の P 、2.5原子%以下の S 、3.5原子%以下の Cu のうち少なくとも1種、合計量で4.0原子%以下で置換することにより、永久磁石の製造性改善、低価格化が可能である。

また、下記添加元素のうち少なくとも1種は、 $\text{R}-\text{B}-\text{Fe}$ 系永久磁石に対してその保磁力、減磁曲線の角型性を改善あるいは製造性の改善、低価格化に効果があるため添加することができる。しかし、保磁力改善のための添加に伴ない残留磁束

密度 (Br) の低下を招来するので、従来のハードフェライト磁石の残留磁束密度と同等以上となる範囲での添加が望ましい。

9.5原子%以下の Al 、4.5原子%以下の Ti 、
9.5原子%以下の V 、8.5原子%以下の Cr 、
8.0原子%以下の Mn 、5.0原子%以下の Bi 、
9.5原子%以下の Nb 、9.5原子%以下の Ta 、
9.5原子%以下の Ho 、9.5原子%以下の W 、
2.5原子%以下の Sb 、7原子%以下の Ge 、
3.5原子%以下の Sn 、5.5原子%以下の Zr 、
9.0原子%以下の Ni 、9.0原子%以下の Si 、
1.1原子%以下の Zn 、5.5原子%以下の Hf 、
のうち少なくとも1種を添加含有、但し、2種以上含有する場合は、その最大含有量は当該添加元素のうち最大値を有するものの原子%以下の含有させることにより、永久磁石の高保磁力化が可能になる。

結晶相は主相が正方晶であることが、微細で均一な合金粉末より、すぐれた磁気特性を有する焼結永久磁石を作製するのに不可欠である。

また、この発明の永久磁石は、磁場中プレス成型することにより磁氣的異方性磁石が得られ、また、無磁界中でプレス成型することにより、磁氣的等方性磁石を得ることができる。

この発明による永久磁石材料は、保磁力 $iH_c \geq 1 \text{ kOe}$ 、残留磁束密度 $Br > 4 \text{ kG}$ 、を示し、最大エネルギー積 $(BH)_{\text{max}}$ は、最も好ましい組成範囲では、 $(BH)_{\text{max}} \geq 10 \text{ MGOe}$ を示し、最大値は 25 MGOe 以上に達する。

また、この発明永久磁石材料の R の主成分がその50%以上を Nd 及び Pr を主とする軽希土類金属で占める場合で、 R 12原子%～20原子%、 B 4原子%～24原子%、 Fe 74原子%～80原子%、を主成分とするとき、 $(BH)_{\text{max}} 35 \text{ MGOe}$ 以上のすぐれた磁気特性を示し、特に軽希土類金属が Nd の場合には、その最大値が 45 MGOe 以上に達する。

実施例

実施例1

出発原料として、純度99.9%の電解鉄、フェロボロン合金、純度99.7%以上の Nd を使用し、これ

らを配合後高周波溶解し、その後水冷銅鑄型に鑄造し、16.0 Nd 7.0 B 77.0 Fe なる組成の鑄塊を得た。

その後このインゴットを、スタンプミルにより粗粉碎し、次にボールミルにより微粉碎し、平均粒度 $2.8 \mu\text{m}$ の微粉末を得た。

この微粉末を金型に挿入し、15 kOeの磁界中で配向し、磁界に平行方向に、1.2 t/cm²の圧力で成形した。

得られた成形体を、1100℃、1時間、 Ar 雰囲気中、の条件で焼結し、長さ25mm×幅40mm×厚み30mm寸法の焼結体を得た。

さらに Ar 中での800℃、1時間と630℃、1.5時間の2段階処理を施した。

上記の永久磁石体を、大気中で、ダイヤモンド#200番を砥石として、回転数2400rpm、送り速度5mm/minで、長さ5mm×幅10mm×厚み3mm寸法に切出した。

さらに、この切出し試料に、平均粒径 $50 \mu\text{m}$ 、モース硬度12の Al_2O_3 硬質粉末を用いて、圧力3.0 kg/cm²、 N_2 ガスの加圧気体とともに、15分間噴射

する条件のグリットブラストを施し、上記磁石体の表面層を除去した。

次に、真空度 5×10^{-5} Torrの真空容器内に、上記試料を入れ、Arガスを送入し、 1×10^{-2} TorrのArガス中、400 Vの電圧で20分間の放電を行なった後、引き続き、コーティング材料として、純度99.99 %のAl板を用い、これを加熱し、蒸発Alをイオン化し、これらイオン化粒子が電界に引かれて、陰極を構成する前記試験片に付着し、Al薄膜を形成した。試験片表面に形成した薄膜厚みは20 μ mであった。

上記イオン・プレーティング条件は、電圧 1.5 kV、15分間処理であった。

この試験片に耐食性試験と耐食性試験後の薄膜の密着強度試験を行なった。また、耐食性試験前後の磁気特性を測定した。試験結果及び測定結果は第1表に示す。

また、比較のため、上記試験片に、トリクレンにて3分間溶剤脱脂し、5% NaOHにて60℃、3分間のアルカリ脱脂した後、2% HClにて室温、10

秒間の酸洗しワット浴にて、電流密度 4 A/dm^2 、浴温度60℃、20分間の条件にて、電気ニッケルめっきを行ない表面に20 μ m厚みのニッケルめっき層を有する比較試験片(比較例)を得た。この試験片に上記の実施例1と同一の試験及び測定を行ない、その結果を同様に第1表に示す。

耐食性試験は、上記試験片を60℃の温度90%の湿度の雰囲気、500時間放置した場合の試験片外観状況でもって評価した。

また、密着強度試験は、耐食性試験後の上記試験片を、破断して破断面を観察することで評価した。

以下余白

第1表

試料	耐食性 外観試験	密着 強度試験	磁気特性					
			耐食性試験前			耐食性試験後		
			B _r kG	iH _c kOe	(BH) _{max} MGOe	B _r kG	iH _c kOe	(BH) _{max} MGOe
本発明 グリットブラスト + Al薄膜層	錆なし	薄膜剥離 なし 良好	11.7	10.5	32.3	11.7	10.5	32.2
比較例 加工のまま グリットブラスト + Niめっき	錆著しい 錆発生 めっき剥離	めっき層 容易に剥離	11.5	10.3	30.4	11.4	8.2	17.5

第1表より明らかなように、この発明方法により、切削加工あるいは切削加工による磁気特性の劣化が改善され、さらに、耐食性にすぐれた永久磁石が得られ、その効果が著しいことが分る。

出願人 住友特殊金属株式会社

代理人 押 田 良 久

